

喀斯特高地质背景区土壤-水稻 Cd 对不同调理剂及组合的响应

冉刚^{1,2,3}, 杨寒雯¹, 蔚蓝¹, 刘秀明^{1,3,*}, 王世杰^{1,3}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100)

摘要: 当前土壤调理剂在水稻 Cd 污染防治方面的应用, 主要集中在华东、华中、华南等工农业污染区, 而在西南喀斯特高 Cd 地质背景区应用较少。本文在贵州罗甸喀斯特高地质背景区开展了土壤-水稻 Cd 对 NPK 复合肥、菜籽饼肥、牛粪、硅钙镁肥调理剂及组合的响应试验研究, 结果显示: (1) 与种植前相比, 各调理剂及组合处理下土壤有效态镉 (DTPA-Cd) 含量平均降低了 21.6%、可还原态 Cd 含量占比平均降低了 5.84%、弱酸提取态 Cd 含量占比平均提高了 5.53%、可氧化态和残渣态 Cd 含量占比基本保持不变; (2) 与空白相比, 除 NPK 复合肥+菜籽饼肥外各调理剂及组合处理下糙米 Cd 含量平均降低了 24.7%、糙米 Cd 富集系数平均降低了 20.0%; (3) NPK 复合肥+牛粪这种传统种植 (施肥) 模式效果最优, 土壤 DTPA-Cd 含量降幅最大 (28.1%)、糙米 Cd 含量最低 (0.182 mg/kg)、糙米 Cd 富集系数最低 (0.023 0), 值得开展更大范围的试验示范与推广。本研究区土壤-水稻 Cd 对各调理剂及组合的响应明显不同于我国工农业污染区, 体现了喀斯特区域特点: 淹水致使土壤中占主导的可还原态 Cd 一定程度地被活化, 弱酸提取态 Cd 占比相应地提高, 但富碳酸钙镁的岩溶水灌溉驱动碳酸盐与 Cd 共沉淀的钝化机制, 总体降低了土壤 Cd 的生物可利用性。

关键词: 土壤调理剂; 镉 (Cd); 水稻; 高镉地质背景; 喀斯特

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2023)03-0330-08 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.118

镉 (Cd) 是一种生物毒性较强的重金属元素。据报道, Cd 的点位超标率 (7.0%) 居我国土壤 8 种无机污染物之首^[1], 在 Cd 污染土壤种植水稻存在很大的食品安全风险。很多学者在水稻主产的华东、华中及华南地区开展了大量的研究^[2], 在土壤调理剂选用方面取得了成效^[3-5]。土壤调理剂因施用方式与肥料相近、能有效地降低糙米 Cd 含量、不同程度地提高产量, 成为被广泛接受的治理技术和措施。目前, 常用、有效、低成本的土壤调理剂有: 1) 有机肥, 包括牛粪^[6]、菜籽饼肥^[7]等, 有机质的羧基、酚羟基等官能团能增强对 Cd 的吸附, 钝化土壤 Cd 的活性^[8]; 2) 化肥, 包括硅钙镁肥^[9]、尿素^[10]、磷肥^[11]、钾肥^[12]等, 矿质元素通过调节土壤理化性质^[13], 增强对 Cd 的吸附与络合^[14], 促进沉淀, 钝化土壤 Cd 活性、阻抗植物 Cd 的累积^[15]。目前, 针对

西南喀斯特地区土壤 Cd 的研究更多地聚焦于空间分布及源解析^[16-22], 仅部分研究开展了防治方面的试验示范^[23-24], 总体研究相对较弱, 借鉴或沿用其他地区成熟的土壤调理措施成为我们的重要选择。

贵州是典型的喀斯特地区, 土壤 Cd 平均含量为 0.659 mg/kg^[25], 高于农用地土壤污染风险筛选值 (GB15618-2018)^[26], 高值区 (Cd 含量 ≥ 6.82 mg/kg) 广泛分布于黔南、黔西南等地^[27], 特别是黔南罗甸北部的喀斯特地区, 耕地 Cd 超标率达 90.0%^[21], 糙米 Cd 平均含量为 0.320 mg/kg, 糙米 Cd 超标率高达 93.0%^[28], 种植水稻存在较大的食品安全风险, 亟待采取防范措施。西南喀斯特地区地质背景产生的广泛性土壤高 Cd 特征, 明显不同于华东、华中及华南等工农业污染区, 两者在土壤理化性质、Cd 的地球化学特征等方面存在较大的差

收稿日期: 2022-04-04; 改回日期: 2022-07-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800602); 贵州省高层次创新型人才培养计划“十”层次人才项目 (黔科合平台人才 [2016] 5648)。

第一作者简介: 冉刚 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: rangang0312@163.com.

* 通讯作者: 刘秀明 (1974-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn.

异。前者土壤多为中-弱碱性土,且 Cd 以可还原态为主^[28],而后者土壤多为弱酸-酸性土^[29],且 Cd 以弱酸提取态为主^[30]。在西南喀斯特地区沿用其他地区成熟的土壤调理措施,土壤-水稻 Cd 的迁移转化可能对其有不同的响应,其适用性需要评价后才能进行规模化防治实践。基于此,本文拟在西南喀斯特高 Cd 地质背景水稻种植区开展田间试验研究,评价已有成熟土壤调理措施在钝化土壤 Cd 活性、阻抗水稻 Cd 积累效果,旨在优选、优化及集成适用的调理措施,为广泛推广提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区

试验田位于贵州罗甸某水稻种植区(106°68'E, 25°66'N),该区为喀斯特峰丛谷地,谷地面积约 1.33×10⁵ m²。谷地土壤为石灰性水稻土,试验田 1 土壤 pH 为 7.09,试验田 2 土壤 pH 为 7.03。该区域土壤 Cd 平均含量为 8.59 mg/kg^[28],远超过农用地土壤污染风险管制值(3.0 mg/kg, 6.5 < pH ≤ 7.5)^[26]。

1.2 实验设计

选择两块独立自然田,面积为 1 470 m²,分隔成 6 组,每组设 7 个小区(7 m × 5 m)。根据水稻养分

需求及当地耕种习惯,每组采用随机布置 6 种调理方式及 1 个空白对照,具体布置如表 1 所示,6 种土壤调理剂组合及施用量见表 2,供试土壤及调理剂基本情况见表 3。水稻选用常规迟熟晚稻品种宜香优 2115,2019 年 5 月插秧、9 月收获,采取全生育期淹水,收割前半个月自然放干。

表 1 试验田具体布置方案

Table 1 Specific layout plan of experimental plots

试验田 1			试验田 2		
5	4	1	2	4	6
2	6	3	1	5	3
4	1	7	4	7	5
7	3	2	5	3	2
6	1	5	7	1	7
3	4	7	3	5	2
2	6	5	6	3	1

注:数字 1(CK)为空白对照;数字 2(CZB)为菜籽饼肥;数字 3(NPK)为氮磷钾复合肥;数字 4(NPK+M)为氮磷钾复合肥+牛粪;数字 5(NPK+CZB)为氮磷钾复合肥+菜籽饼肥;数字 6(NPK+S)为氮磷钾复合肥+硅钙镁肥;数字 7(NPK+CZB+S)为氮磷钾复合肥+菜籽饼肥+硅钙镁肥。

1.3 样品采集与处理

利用梅花五点法采集耕种前、成熟期耕作层土壤样品(0~20 cm)及对应的水稻植株样品(根、茎、

表 2 不同调理剂组合及其施入量

Table 2 Combinations of different soil conditioners and their application amounts

调理剂组合方式	编号	每亩施入量
空白对照	CK	不施加任何肥料
菜籽饼肥	CZB	菜籽饼肥 66.3 kg
氮磷钾复合肥	NPK	尿素 4.5 kg、磷肥 15 kg、钾肥 7.5 kg
氮磷钾复合肥+牛粪	NPK+M	尿素 4.5 kg、磷肥 15 kg、钾肥 7.5 kg、牛粪 225 kg
氮磷钾复合肥+菜籽饼肥	NPK+CZB	尿素 4.5 kg、磷肥 15 kg、钾肥 7.5 kg、菜籽饼肥 66.3 kg
氮磷钾复合肥+硅钙镁肥	NPK+S	尿素 4.5 kg、磷肥 15 kg、钾肥 7.5 kg、硅钙镁肥 50 kg
氮磷钾复合肥+菜籽饼肥+硅钙镁肥	NPK+CZB+S	尿素 4.5 kg、磷肥 15 kg、钾肥 7.5 kg、菜籽饼肥 66.3 kg、硅钙镁肥 50 kg

表 3 供试土壤和调理剂的基本情况

Table 3 The physical and chemical properties of experimental soil and fertilizer

参数	试验田 1	试验田 2	菜籽饼肥	硅钙镁肥	尿素	磷肥	钾肥	牛粪
pH	7.09	7.03	7.62	9.25	7.02	3.65	7.10	7.43
CaO/%	1.03	1.08	-	30.4	-	-	-	-
MgO/%	0.769	0.674	-	12.0	-	-	-	-
SiO ₂ /%	-	-	-	20.1	-	-	-	-
总氮/(mg/kg)	2.46	2.48	9.00	-	26.5	-	-	-
总镉/(mg/kg)	7.80	8.15	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.160
DTPA 镉/(mg/kg)	1.31	1.18	-	-	-	-	-	-
有机质/(g/kg)	34.3	30.6	483	2.00	-	-	-	268
有效钾/(mg/kg)	79.4	77.2	34.1	7.03	-	-	60.6	-
有效磷/(mg/kg)	30.1	29.5	29.2	-	-	17.3	-	-

叶、糙米)。包括耕种前两块田两个土壤混合样品,成熟期两块田7种调理剂组合下14个土壤混合样品,水稻根、茎、叶、糙米各14个混合样品,共计72个样品。土壤样品清除杂质、烘干、磨碎过200目筛,水稻样品洗净、烘干、通过植物粉碎机磨碎,过120目筛。

土壤pH用电位法^[31]测定,土壤Cd赋存形态用BCR逐级提取法^[32]测定,土壤有效态镉(DTPA-Cd)含量用原子吸收法(GB/T 23739-2009)测定,土壤总Cd采用四酸消解法($\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$),并通过等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,选用土壤标准参考样GSS-8(国家标准物质GBW-074 08)和平行样进行质量控制,测量值均符合质控要求,重金属的回收率为89.2%~99.8%,水稻和肥料Cd通过添加 HNO_3 消耗有机物,再加入4:1的 $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 混合酸继续消煮、定容,通过ICP-MS进行测定,检出限为0.01 mg/kg。

1.4 数据处理

水稻各部位Cd富集系数与转运系数按以下公式进行计算:

水稻某部位富集系数^[33] = 水稻某部位的Cd含量/土壤总Cd含量 (1)

水稻某部位转运系数^[34] = 水稻后端部位的Cd含量/水稻前端部位的Cd含量 (2)

运用Excel 2013、SPSS 20和Origin 18进行数据统计、One-Way ANOVA显著性检验,显著水平设为0.05,数据以平均值±标准差来表示,并作图。

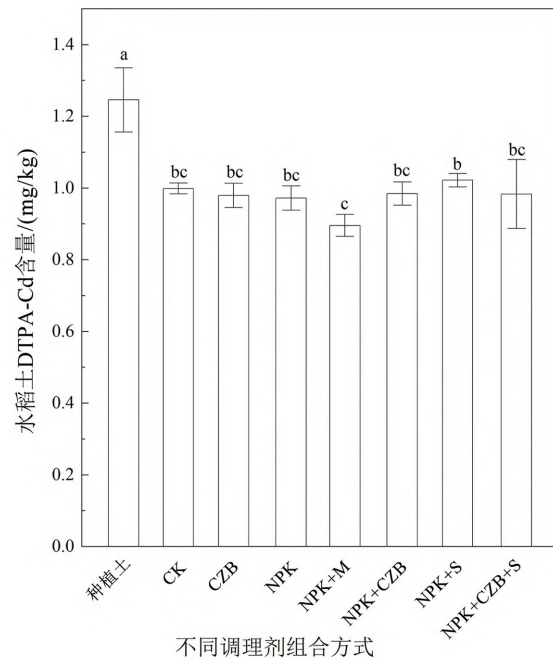
2 结果与分析

2.1 水稻Cd含量变化特征

2.1.1 水稻土DTPA-Cd含量的变化

土壤DTPA-Cd含量的大小直接影响水稻的富集程度,通常被用来表征土壤Cd的活性。不同调理剂及组合处理下水稻收获后土壤DTPA-Cd含量变化如图1所示。与种植前(1.246 mg/kg)相比,7种处理均在一定程度上降低了土壤DTPA-Cd含量,且与种植前均存在显著的变化($p < 0.05$),降幅在18.0%~28.1%之间,平均降幅为21.6%,其中NPK+M降幅最大,为28.1%。与对照组CK(0.999 mg/kg)相比,6种处理与对照组不存在显著的变化($p > 0.05$),其中5种处理下土壤DTPA-Cd含量有一定程度的降低:CZB(0.979 mg/kg)、NPK(0.972 mg/kg)、NPK+M(0.896 mg/kg)、NPK+CZB(0.984

mg/kg)、NPK+CZB+S(0.983 mg/kg),降幅分别为1.95%、2.65%、10.3%、1.45%、1.55%,NPK+M降幅最大。而NPK+S(1.02 mg/kg)处理的土壤DTPA-Cd含量高于对照组,增幅为2.30% ($p > 0.05$)。综合来看,NPK+M与其他处理相比,降低土壤DTPA-Cd含量效果更好。



柱子上不同小写字母代表不同调理剂组合处理间差异显著($p < 0.05$),下同

图1 种植前后水稻土DTPA-Cd的含量变化
Fig. 1 Changes of the DTPA-Cd content in Paddy soil before and after planting

2.1.2 水稻土Cd赋存形态的变化

鉴于水溶态Cd含量较低(< 0.01 mg/kg),故本研究未将其纳入讨论。结果显示:7种处理与种植前相比,土壤Cd的赋存形态发生了明显一致变化,即弱酸提取态的占比明显增大,可还原态的占比明显减小(图2)。种植前土壤弱酸提取态的占比为16.4%,各种处理后的值为20.1%~23.5%(平均为21.9%),占比增加了约5.50%;种植前土壤可还原态的占比为65.0%,各种处理后的值为57.7%~60.9%(平均为59.1%),占比降低了约5.90%,两者增降幅大体一致。可氧化态、残渣态的占比变化较小,小于1%。

与对照CK相比,6种处理下的土壤Cd赋存形态发生了基本一致的变化,即弱酸提取态的占比总体增大,可还原态的占比总体减小(图2)。试验田在6种处理下,土壤弱酸提取态Cd的占比平均值

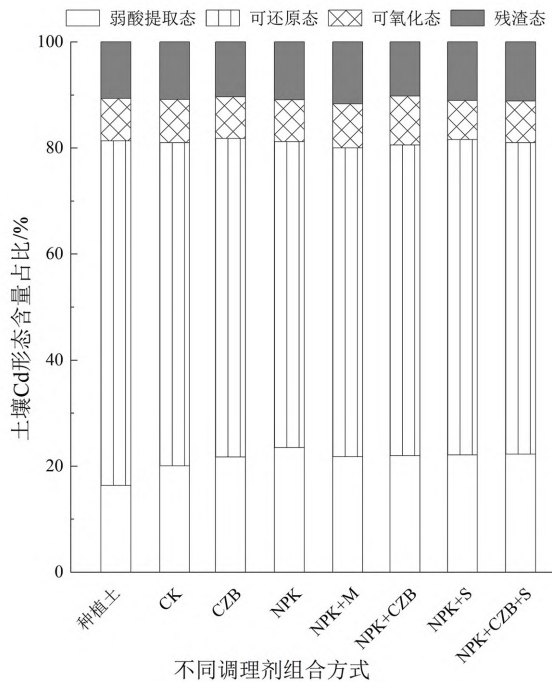


图2 不同调理剂组合处理土壤 Cd 赋存形态变化特征

Fig. 2 Variation characteristics of soil Cd species under different combinations of conditioners

为 22.2%, 较空白处理的值大 2.15%, 其中 NPK+M 处理的值较低 (21.8%); 各种处理土壤可还原态 Cd 的占比平均值为 58.8%, 较空白处理的值小 2.11%, 其中 NPK+M 处理的值较低 (58.2%)。

2.2 水稻植株 Cd 含量变化特征

2.2.1 水稻糙米 Cd 含量的变化

由图 3 可见, 试验田在 7 种处理后水稻糙米 Cd 含量为 0.182 ~ 0.465 mg/kg, 其中只有 NPK+M 处理的值低于食品安全限量标准^[35] (0.2 mg/kg)。与对照 CK 相比, 不同处理下的糙米 Cd 含量显示出一定的差异, 其中试验田在 CZB (0.286 mg/kg)、NPK (0.282 mg/kg)、NPK+M (0.182 mg/kg)、NPK+S (0.307 mg/kg)、NPK+CZB+S (0.326 mg/kg) 处理下的糙米 Cd 含量低于空白 (0.367 mg/kg), 降幅分别为 22.1%、23.2%、50.4%、16.4%、11.3%, 仅 NPK+M 处理与对照组存在显著变化 ($p < 0.05$)。而 NPK+CZB (0.465 mg/kg) 处理的水稻糙米 Cd 含量高于空白, 增幅为 26.6%。综合来看, NPK+M 降低糙米 Cd 含量效果更好。

2.2.2 水稻各部位 Cd 富集系数和转运系数的变化

由表 4 可知, 总体上, 6 种处理与对照 CK 相比, 差异不显著 ($p > 0.05$), 至于细微的差别, 在这里不做重点讨论, 可能需要更多的证据, 涉及到植物生

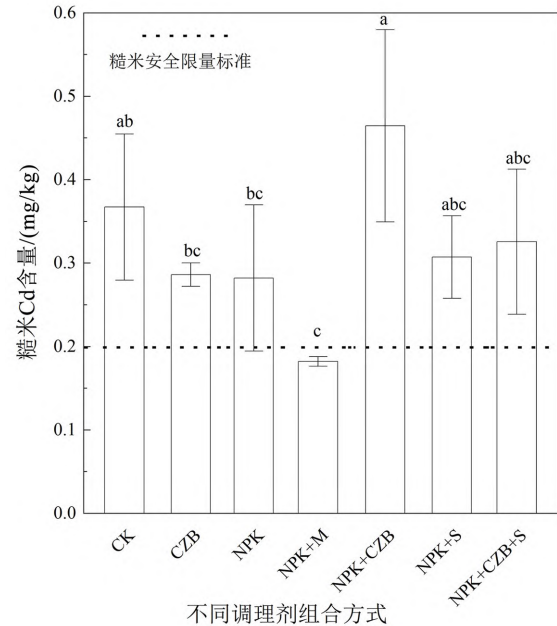


图3 不同调理剂组合处理对糙米 Cd 含量的影响

Fig. 3 Effects of different conditioning agent combinations on Cd content in Brown Rice

理才能解释清楚。试验田在 7 种处理后水稻各部位的 Cd 富集系数变化趋势遵循普遍规律, 即 $BCF_{根系} > BCF_{茎} > BCF_{叶} > BCF_{糙米}$ 。试验田糙米 Cd 的富集系数平均值为 0.037 0, 远低于江西 (1.24)、广西 (1.06)、浙江 (0.83)、湖南 (0.77) 等水稻主产区^[36]; 即使用生物有效态 Cd 含量来计算, 试验田糙米 Cd 的富集系数 (0.323) 也远低于江西、广西、浙江、湖南等地。与空白对比, 试验田 6 种处理的 $BCF_{根系}$ 、 $BCF_{茎}$ 、 $BCF_{叶}$ 、 $BCF_{糙米}$ 没有一致的规律性; NPK+M 处理的 $BCF_{糙米}$ 不仅是 6 种处理的最低, 也低于 CK 值, 但其 $BCF_{根系}$ 、 $BCF_{茎}$ 、 $BCF_{叶}$ 并没有相似的规律。

从 7 种处理水稻各部位的转运系数 (TF) 看 (表 4), 试验田的 $TF_{根-茎}$ 、 $TF_{茎-叶}$ 、 $TF_{叶-糙米}$ 平均值分别为 0.137、0.654、0.972, 总体上试验田水稻根-茎-叶-糙米有着 Cd 含量逐级下降的基本趋势。与对照 CK 相比 (表 4), 试验田 6 种处理的 $TF_{根-茎}$ 平均值为 0.127, 明显小于空白 (0.193); $TF_{茎-叶}$ 平均值为 0.698, 明显高于空白 (0.388); $TF_{叶-糙米}$ 平均值为 0.935, 明显低于空白 (1.20), 其中试验田在 NPK+M 处理的 $TF_{叶-糙米}$ 为 0.407, 均明显低于其他处理与空白。

对同一种水稻而言, 除非所有处理对植物生理产生了重大的影响, 转运系数才会变化, 但从数据

表4 水稻各部位富集系数和转运系数

Table 4 Enrichment and transport coefficients in different part of rice

类别	样品数/个	富集系数(BCF)				转运系数(TF)		
		根	茎	叶	糙米	根-茎	茎-叶	叶-糙米
CK	2	0.497±0.079 ^a	0.097±0.031 ^a	0.035±0.006 ^a	0.041±0.009 ^{ab}	0.193±0.033 ^a	0.388±0.179 ^a	1.196±0.459 ^a
CZB	2	0.504±0.186 ^a	0.064±0.008 ^{ab}	0.030±0.007 ^a	0.034±0.003 ^{ab}	0.133±0.034 ^a	0.469±0.054 ^a	1.165±0.177 ^a
NPK	2	0.442±0.161 ^a	0.047±0.004 ^b	0.031±0.003 ^a	0.033±0.011 ^{ab}	0.112±0.033 ^a	0.648±0.038 ^a	1.072±0.209 ^a
NPK+M	2	0.477±0.198 ^a	0.071±0.024 ^{ab}	0.056±0.001 ^a	0.023±0.001 ^b	0.152±0.013 ^a	0.831±0.285 ^a	0.407±0.001 ^a
NPK+CZB	2	0.711±0.037 ^a	0.094±0.006 ^a	0.043±0.007 ^a	0.052±0.011 ^a	0.132±0.001 ^a	0.462±0.101 ^a	1.244±0.453 ^a
NPK+S	2	0.463±0.131 ^a	0.053±0.018 ^b	0.049±0.005 ^a	0.036±0.006 ^{ab}	0.125±0.074 ^a	1.018±0.438 ^a	0.725±0.185 ^a
NPK+CZB+S	2	0.601±0.038 ^a	0.065±0.006 ^{ab}	0.051±0.032 ^a	0.038±0.009 ^{ab}	0.109±0.015 ^a	0.759±0.425 ^a	0.996±0.798 ^a
F 值		1.01	2.52	1.29	2.30	1.27	1.48	1.11
P 值		0.486	0.126	0.371	0.150	0.377	0.309	0.441

注:利用 One-way ANOVA 分析 (Tukey test, $p < 0.05$) 进行组间差异显著性检验。表4同一列中,相同的小写字母代表各处理间差异不显著,不同的小写字母则代表各处理间差异显著。

看,转运系数间差异不大,而我们的水稻为同一品种,因此差异不显著是正常的。

3 讨论

3.1 传统种植模式更有效地降低土壤 Cd 污染风险

从 DTPA-Cd 下降量(相对种植前和空白)、糙米 Cd 含量、糙米 Cd 富集系数、叶-糙米 Cd 转运系数等数据结果来看,NPK+M 的处理效果最优,能更有效地降低土壤中 Cd 的生物可利用性,保障糙米 Cd 低于食品安全限量标准值。NPK+M 这种较为传统的施肥(调理)模式与其他调理剂及组合相比,能更有效地降低风险。由于各种调理剂阻抗 Cd 的作用机理已被熟知,Cd 污染防治效果在其他地区也已被大田试验所证实^[37],在此不再赘述。我们从如下三个方面比较 NPK+M 的相对优势:首先,对比牛粪与菜籽饼肥,牛粪的使用量为 225 kg/亩,远高于菜籽饼肥的 66.3 kg/亩,前者有利于增加土壤有机质;牛粪是熟化的本地有机肥,菜籽饼肥是未经熟化的外地有机肥,前者的有机物质更为复杂、微生物区系更容易与当地环境相容并驱动微生物诱导碳酸盐(Cd 共沉淀)矿物形成^[38]。其次,对比牛粪与硅钙镁肥,试验田所在地为喀斯特峰丛谷地,灌溉用水为重碳酸钙(或钙镁)型的岩溶泉水^[39],一次灌溉就能补充与施用 50 kg/亩硅钙镁肥相当的钙镁;试验田土壤为石灰性水稻土,pH 超过 7,钙镁离子并不缺乏;该区域地带性土壤为黄壤,脱硅富铝的程度不高^[40],土壤中仍有相当量的游离态的硅。因此,硅钙镁肥在喀斯特地区的防治效果差与在酸性土壤的效果好并不矛盾。再者,对比施用 NPK 复合肥与 NPK 复合肥+牛粪,耕地普遍性缺 N 以及喀斯特地区土壤天然性缺失 P、K^[41-42],施用 NPK 复合

肥是维持或提高产量的必然选择。但是,越来越多的实践证明,单纯 NPK 复合肥会导致品质、地力下降等问题,需要组合施肥与调理。综上,农家肥+NPK 这种传统种植模式不但能保障水稻的品质和产量,而且能更有效地降低高地质背景 Cd 的污染风险,我们建议可在喀斯特地区开展更大范围的试验推广。

3.2 岩溶水灌溉导致土壤 Cd 赋存发生转化与钝化

本文的初衷是对比不同调理组合对喀斯特高 Cd 地质背景的防治效果,尽管与种植前相比,各处理(包括空白)与其差异显著($p < 0.05$),但通过对比成熟后各指标,发现不同调理剂组合之间差异并不显著($p > 0.05$)。此外,从数据结果来看,包括空白在内的 7 种处理土壤 Cd 赋存形态在种植后发生了比较大的一致变化,表明这种变化不是由土壤调理剂及组合引起的,可能是由种植后淹水所导致的规律性变化:第一,土壤 Cd 的可还原态占比由种植前的 65%降低至 59%,降幅 6%,与水稻各部位 Cd 含量呈现出一定的负相关性;第二,土壤 Cd 的弱酸提取态占比由种植前的 16%增加到 22%,增幅 6%,与水稻各部位 Cd 含量呈现出显著的正相关性;第三,土壤 DTPA-Cd 占比由种植前的近 16%降低至近 11%,降幅 5%,与水稻各部位 Cd 含量呈现出显著的正相关性。

土壤中铁锰氧化物态含量占比降低,在淹水条件下,土壤中铁锰氧化物被还原是比较常见的现象^[43],因而其强吸附的 Cd 被活化,似乎指示在这个过程中 Cd 的生物可利用性增加,这应是喀斯特高地质背景区土壤种植水稻长期淹水必然会发生发生的 Cd 地球化学行为,同时可能是区别于华南、华中、华东人为污染区的一个重要特征^[30]。

两块试验田种植前后土壤 Cd 可氧化态、残渣态的占比基本上没有变化,水稻各部位 Cd 含量与其没有相关性(表 5),说明排水后导致的可还原态 Cd 被活化部分基本上没被有机质络合或被还原成硫化物,这个现象似乎与华南、华中、华东人为 Cd 污染区的规律^[44-46]不一致。可还原态的占比降幅与弱酸提取态的占比增幅一致,说明土壤可还原态 Cd 被活化部分全部被土壤各组分吸附或与碳酸盐共沉淀。一般而言,弱酸提取态与水稻 Cd 积累有着一定的正相关性^[28],我们的研究结果也是如此(表 5)。但有趣的是,种植前后 DTPA-Cd 占比和含量不仅未随弱酸提取态占比的增加而增加,而且还双双有一定程度的降低,这体现了可还原态被活化的 Cd、部分原有生物可利用的 Cd 均被钝化了。从喀斯特的特点来看,研究区土壤本身就是石灰性水稻土,灌溉水为重碳酸钙(或钙镁)型岩溶泉水,灌溉不断对土壤进行 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 补充,导致在

表 5 水稻各部位 Cd 含量与土壤各形态 Cd 的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of Cd content in different parts of rice and Cd species in soil

Cd 形态	根	茎叶	糙米
DTPA-Cd	0.848*	0.950**	0.967**
弱酸提取态	0.933**	0.888**	0.762*
可还原态	-0.442	-0.512	-0.496
可氧化态	0.098	0.179	0.059
残渣态	-0.136	-0.125	-0.114

注: * 表示显著 ($P < 0.05$), ** 表示极显著 ($P < 0.01$)。

蒸发过程中碳酸盐矿物的沉淀,继而引发 Cd 的共沉淀或进入晶格,或在微生物诱导加强了这种钝化机制^[47]。

4 结论

通过在贵州罗甸喀斯特高 Cd 地质背景区的 7 种调理剂及组合的对比试验,获得了如下几个方面的认识:

1) NPK 复合肥+牛粪这种传统种植(施肥)模式使土壤 Cd 的生物可利用性、糙米 Cd 富集系数与叶-糙米 Cd 的转运系数大幅降低,糙米 Cd 含量低于食品安全限量标准值,能有效地降低高 Cd 土壤的污染风险,是最优的调理模式。

2) 淹水导致土壤中可还原态的 Cd 被活化,与人为污染的酸性土壤区的 Cd 地球化学行为明显不同。

3) 土壤偏碱性特征及重碳酸钙(或钙镁)型岩溶水灌溉,导致土壤淹水-蒸发过程中碳酸盐-Cd 共沉淀,钝化了被还原活化的及部分土壤原有生物可利用的 Cd,可能是喀斯特地区高地质背景低风险的自然机制。

由于本研究试验的范围有限、有些结论缺乏直接证据,建议在喀斯特高 Cd 地质背景区开展更加广泛的、更加深入的试验与示范研究,检验措施的适用性和实用性,为广泛推广提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京, 2014.
- [2] Gong Y Y, Zhao D Y, Wang Q L. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade[J]. Water Research, 2018, 147: 440-460.
- [3] 钟勇法. 水稻调理剂施用量对产量与重金属含量的影响研究[J]. 中国农业文摘-农业工程, 2022, 34(1): 61-64.
- [4] 刘登彪, 刘建华, 苗雪雪, 等. 不同土壤调理剂对土壤和稻米降镉效果的影响[J]. 湖南农业科学, 2021(6): 26-29.
- [5] 刘香香, 王琳, 江棋, 等. 调理剂对 Cd 污染农田土壤环境的影响及修复效果评价[J]. 农产品质量与安全, 2021(2): 25-29.
- [6] 江巧君, 周琴, 韩亮亮, 等. 有机肥对镉胁迫下不同基因型水稻镉吸收和分配的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 9-14.
- [7] Ok Y S, Usman A R A, Lee S S, et al. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 677-682.
- [8] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 461-467.
- [9] 董霞, 李虹呈, 陈齐, 等. 石灰、硅钙镁改良剂对不同土壤-水稻系统 Cd 吸收累积的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1298-1306.
- [10] 孙磊, 郝秀珍, 周东美, 等. 尿素对玉米不同时期重金属 Cu、Zn 和 Cd 吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(4): 227-231.
- [11] 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 磷、锌肥处理对降低污染稻田水稻籽粒 Cd 含量的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 909-913.
- [12] 宋晓凤. 不同施肥处理对土壤镉积累及转移的影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [13] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
- [14] Ji X H, Liu S H, Juan H, et al. Effect of silicon fertilizers on cadmium in rice (*Oryza sativa*) tissue at tillering stage[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(11): 10740-10748.
- [15] 张剑, 卢升高. 12 种钝化剂在镉污染稻田上的应用效果对比[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(12): 2527-2529+2604.

- [16] 宋波, 张云霞, 庞瑞, 等. 广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(9): 4317-4326.
- [17] 马宏瑞, 张茜, 季俊峰, 等. 长江南京段近岸沉积物中重金属富集特征与形态分析[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2061-2065.
- [18] 王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 等. 桂西南地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 876-885.
- [19] 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 等. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J/OL]. 环境科学, <https://doi.org/10.13227/j.hjxx.202201127>.
- [20] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [21] 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 等. 贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4628-4636.
- [22] 孙慧, 毕如田, 郭颖, 等. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 704-714.
- [23] 王家宜, 陆世忠. 土壤调理剂在酸性水稻土上的应用初探[J]. 南方农业, 2022, 16(2): 208-210.
- [24] Li L, Li Y M, Guo Z H, et al. Remediation effects of a novel soil conditioner on cadmium and arsenic contaminated soil in early-season paddy field[J]. *Agricultural Science & Technology*, 2019, 20(5): 34-36, 42.
- [25] 刘凤枝. 农业环境监测实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [26] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [27] 冯济舟. 贵州省地球化学图集[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [28] 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 等. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理[J]. 地球与环境, 2021, 49(1): 18-24.
- [29] 温权州, 冉露, 周富忠, 等. 土壤调理剂对降低土壤酸性和水稻镉含量的影响[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2022, 44(2): 184-189.
- [30] 龙灵芝, 李忠武, 罗宁临, 等. 水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 900-906.
- [31] 中华人民共和国环境保护部, 南京环境科学研究所, 江苏省环境监测中心. HJ 962—2018 土壤 pH 值的测定: 电位法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018, 28(4): 227-231.
- [32] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4): 135-151.
- [33] 丁萍, 贺玉龙, 何欢, 等. 复合改良剂 FZB 对神镉污染土壤的修复效果[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 917-924.
- [34] Liu T T, Huang D Y, Zhu Q H, et al. Increasing soil moisture facilitates the outcomes of exogenous sulfate rather than element sulfur in reducing cadmium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110200.
- [35] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [36] 何普. 南方典型污染区土壤稻米镉安全性及其调控技术研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [37] 韦鸿雁, 朱珍华. 土壤调理剂在桂平水稻上的施用效果[J]. 中国农技推广, 2021, 37(12): 68-70.
- [38] 党政, 代群威, 赵玉连, 等. 生物矿化在重金属污染治理领域的研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(7): 1182-1192.
- [39] 秦松, 闫献芳, 冯勇刚, 等. 贵州植烟土壤交换性钙镁特征研究[J]. 土壤通报, 2005, 36(1): 143-144.
- [40] 武德传, 施寒丰, 王维洁, 等. 黔南喀斯特地区植烟土壤有效态中微量元素空间变异及影响因素——以黔南山区为例[J]. 山地学报, 2017, 35(6): 826-834.
- [41] 罗绪强, 王世杰, 张桂玲, 等. 茂兰喀斯特地区常见蕨类植物根际土氮、磷、钾营养元素含量特征[J]. 地球与环境, 2014, 42(3): 269-278.
- [42] 彭宏佳, 吴起鑫, 任斐鹏, 等. 喀斯特地区坡面不同土地利用方式水土流失及磷素输出对次降雨特征的响应[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 756-765.
- [43] Davranche M, Bollinger J C. Release of metals from iron oxyhydroxides under reductive conditions: Effect of metal/solid interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 232(1): 165-173.
- [44] 崔晓荧, 秦俊豪, 黎华寿. 不同水分管理模式对水稻生长及重金属迁移特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2177-2184.
- [45] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 水分调控和钝化剂处理对水稻土镉的钝化效应及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1316-1321.
- [46] 徐秋桐, 郑顺安, 刘代丽, 等. 浙西石灰岩地区土壤和稻米镉含量研究[J]. 土壤通报, 2021, 52(4): 954-959.
- [47] 成亮, 钱春香, 王瑞兴, 等. 碳酸盐矿化菌株 A 固结土壤 Cd²⁺ 的生物矿化过程[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(S1): 215-221.

Responses of Soil-rice Cd to Different Conditioners and their Combinations in a Karst Area with High Geological Background

RAN Gang^{1,2,3}, YANG Hanwen¹, WEI Lan¹, LIU Xiuming^{1,3}, WANG Shijie^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding Guizhou 562100, China)

Abstract: At present, the application of soil conditioners in the prevention and control of cadmium (Cd) pollution in rice is mainly concentrated in the industrial and agricultural pollution areas such as East China, Central China, and South China, but less in the Karst area with high geological background of Cd in southwest China. In this study, an experimental study on the response of soil-rice Cd to nitrogen, phosphorus and potassium (NPK) compound fertilizer, rapeseed cake fertilizer, cow dung, silicon calcium magnesium fertilizer conditioner and their combination was carried out in the Karst high geological background area of Luodian, Guizhou. Results showed that: (1) Compared with before planting, under each conditioner and combination treatment, the content of soil available cadmium (DTPA-Cd) decreased by an average of 21.6%, the proportion of reducible Cd decreased by 5.84%, and the proportion of weak acid-extracted Cd increased by 5.53% on average. The proportion of oxidizable and residual Cd remained basically unchanged; (2) Compared with blank value, the Cd content of brown rice was reduced by 24.7% on average, and the Cd enrichment coefficient of brown rice was reduced by 20.0% on average under each conditioner and combination treatment except NPK compound fertilizer + rapeseed cake fertilizer; (3) The traditional planting (fertilization) mode of NPK compound fertilizer + cow dung had the best effect, the soil DTPA-Cd content had the largest decrease (28.1%), the Cd content in brown rice was the lowest (0.182 mg/kg), and the Cd enrichment coefficient in brown rice was the lowest (0.023 0), it was worth carrying out a wider range of experimental demonstration and promotion. The responses of soil-rice Cd to various conditioners and combinations in this study area were obviously different from those in industrial and agricultural pollution areas in China, which reflected the characteristics of Karst areas: The flooding caused the dominant reducible Cd in soil to be activated to a certain extent, and the proportion of weakly acid-extracted Cd increased accordingly. However, the calcium and magnesium-rich Karst water irrigation drove the passivation mechanism of co-precipitation of carbonate and Cd, which generally reduced the bioavailability of soil Cd.

Key words: soil conditioner; cadmium; rice; high geological background of cadmium; Karst